PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-063940

(43)Date of publication of application: 20.03.1987

(51)Int.CI.

(21)Application number : 60-202527

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(22)Date of filing:

14.09.1985

(72)Inventor: MATSUBARA AKITOSHI

IKEUCHI SATORU AKIMOTO KUNIO TAKIZAWA YOSHIO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE

PURPOSE: To form an image at a high speed by incorporating a non-polyolefin crystalline polymer having a specific m.p., amorphous polymer having a specific glass transition temp. and polyolefin polymer into a binder.

CONSTITUTION: The binder contains the non-polyolefin crystalline polymer having 50W120° C m.p., amorphous polymer having 50W80° C glass transition temp. and polyolefin polymer. The content ratio of the non-polyolefin crystalline polymer is preferably 0.5W50wt%, the content ratio of the amorphous polymer 50W99wt% and the content ratio of the polyolefin polymer 0.5W10wt%. The crystalline polymer is preferably a polyester resin, the polyolefin polymer is preferably PP or the PE or the modified resin thereof and has preferably 100W160° C softening point. The softening point of the amorphous polymer is preferably 100W150° C and further the crystalline polymer and the amorphous polymer are preferably non-compatible with each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑲ 日 本 国 特 許 庁 (J P)

① 特許出願公開

[®] 公開特許公報(A) 昭62-63940

@Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

砂公開 昭和62年(1987) 3月20日

G 03 G 9/08

7381 - 2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

劉発明の名称 静

静電像現像用トナー

. ②特 頭 昭60-202527

❷出 願 昭60(1985) 9月14日

四発明者 松原

昭 年

八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

砂発 明 者

覚

八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

砂発明者 秋本

国 夫

八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

池

内

八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内

⑪出 願 人 小西六写真工業株式会

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

社

砂代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 値

1.発明の名称

静電像現像用トナー

2.特許請求の範囲

1) パインダーが、融点が50~120 での非ポリオレフイン系結晶性重合体と、ガラス転移点が50~80での非晶性重合体と、ポリオレフイン重合体とを含有してなることを特徴とする静電像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録 法などにおいて形成される静電像の現像に用いら れる静電像現像用トナーに関するものである。

(発明の背景)

例えば電子写真法においては、通常、光導電性 感光体よりなる静電像担持体に帯電、露光により 静電潜像を形成し、次いでこの静電潜像を、樹脂 よりなるパインダー中に着色剤などを含有せしめ てなる微粒子状のトナーによって現像し、得られ

1

たトナー像を転写紙などの支持体に転写し定着し て可視画像が形成される。

このように可視面像を得るためにはトナー像を 定着することが必要であり、従来においては熱効 率が高くて高速定者が可能な熱ローラ定者方式が 広く採用されている。

しかるに最近においては、特に高速で可視像を 形成することの要請が大きく、このような観点か ら、熱ローラの温度をより低くした状態でしかも 幅広い温度範囲で確実にかつ良好に定着処理を行 うことが強く要求されており、トナーとしてもそ のような要請を充分に満足させるものが求められ ている。それは、高速の画像形成においては、定 着用加熱ローラの温度変化の幅が大きいからであ

更にトナーにおいては、使用もしくは貯蔵環境 条件下において凝集せずに初体として安定に存在 し得ること、即ち耐ブロッキング性に優れている ことが必要であり、更に定着法として好ましい熱 ローラ定着方式においては、オフセット現象即ち 定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの 裏面に転移し、これが次に送られて来る転写紙に 再転移して画像を汚すという現象が発生し易いの でトナーにオフセット現象の発生を助止する性能 即ち非オフセット性を付与せしめることが必要と される。このオフセット現象は、定着時における 溶融したトナーの粘弾性が適当でない場合に生ず るものであり、トナーの加熱が不足のときにはア ンダーオフセットと称する現象が生じまたトナー の加熱が過剰のときにはホットオフセットと称す る現象が生ずる。従って、トナーとしては、その 定着が可能な最低温度 Tf が低く、かつこの最低 定着温度T!以上でオフセット現象が発生しない 非オフセット温度範囲(アンダーオフセット発生 温度Tu以上でホットオフセット発生温度Th以下 の温度範囲)内である定着可能温度域が広い特性 を有するものが好ましい。そしてこの定着可能温 度域はできるだけ広いことが望ましく、それは画 像形成の速度を、他の条件が許される限り、大き くすることが容易となるからである。

3

容易に高速の画像形成を達成することのできる静 飛像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は、十分な定着性を有し、しかも優れた流動性、帯電性を有していて良好な可 視画像を安定して形成することのできる静電像現 像用トナーを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的は、パインダーが、融点が 50 ~ 120 での非ポリオレフイン系結晶性重合体と、ガラス転移点が50~80での非晶性重合体と、ポリオレフイン重合体とを含有してなることを特徴とする静電像現像用トナーによって達成される。

本発明においては、非ポリオレフィン系結晶性 重合体の含有割合が 0.5~50重量%、非晶性重合 体の含有割合が50~99重量%、ポリオレフィン重 合体の含有割合か 0.5~10重量%であることが好 ましく、結晶性重合体がポリエステル制脂である ことが好ましく、ポリオレフィン重合体がポリプ ロピレンもしくはポリエチレンまたはその変性体 であり、飲化点が100~160でであることが好まし (従来の技術)

1

従来においては、例えば特公昭57 - 36586 号公報に開示されているように、トナーを構成するパインダー樹脂として、50~150 での融点を有する特定の結晶性重合体を用いる技術が提案されている。

また結晶性重合体と非晶性重合体とを組合わせて、好ましい特性を有する静電像現像用トナーを 得ることも研究されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来の技術においては、最低定 若温度で! を低い温度とすることは可能であるが オフセット現象が発生し易くて定着可能温度域が 相当に狭く、画像形成の高速化を達成するために 厳しい条件が課されているのが現状である。

(発明の目的)

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであって、その目的は、最低定着温度T!が低いと共に定着可能温度域がきわめて広く、従って高速の画像形成においても良好な定着性が得られ、

く、非晶性重合体はその軟化点が 100~150 でであることが好ましく、更に結晶性組合体と非晶性 重合体とが互いに非相溶性であることが好ましい。 (作用)

斯かる静電像現像用トナーによれば、そのバインダーを構成する樹脂が、特定の比較的融点の低い結晶性重合体と非晶性重合体とを主体とし、これに加えてポリオレフイン重合体を含有してなるものであるため、特にポリオレフインで合体を含有してなる有することによる効果が大きく得られ、単に最低で着温度Tfが低いのみならず、定著有に最低域がきわめて広く、従って高速の画像形成を容易に違成することができて良好な定着性を得ることができる。また本発明の好適例によれば、優れた定着性に加え、良好な流動性、帯電性が得られ、結局良好な可視画像を安定して形成することができ

以下本発明を詳細に説明する。

本発明においては、融点が50~120 での非ポリ オレフィン系結晶性重合体と、ガラス転移点が50 ~80 c の非晶性重合体と、更にポリオレフィン重合体とを含有してなるパインダーを用いて静電像現像用トナーを得る。

以上において、非ポリオレフィン系結晶性重合体の含有割合は 0.5~50重量%、非晶性重合体の含有割合は50~99重量%、ポリオレフィン重合体の含有割合は 0.5~10重量%、好ましくは 1~5重量% とされる。

非ポリオレフイン系結晶性重合体はポリエステル 樹脂であることが好ましく、これにより、得られるトナーは流動性が良好なものとなって優れた可視画像を形成することができる。

また非晶性重合体は特にスチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの共重合体乃至ポリエステル樹脂であることが好ましく、これにより、得られるトナーは、確実にそのアンダーオフセット発生温度Ta が低くてしかもホットオフセット発生温度Th が高く、従って広い定者可能温度域を有するものとなる。

更に結晶性重合体と非晶性重合体とは互いに非

7

非晶性重合体としては、ガラス転移点下 8 が50~80 での樹脂が用いられる。この非晶性重合体のガラス転移点下 8 の値が50 でより低いときには、得られるトナーの耐プロッキング性が不良となると共に粉砕性が不良となり易く、一方80 でを超えるときには最低定着温度で 1 が高くなる。また高化式フローテスターによる軟化点が 100~150 での非晶性重合体が好ましい。

以上における結晶性重合体の融点Ta および非晶性重合体のガラス転移点Tg は次のようにして 測定することができる。

<結晶性重合体の融点で®の測定>

示差走査熱量測定法(DSC) に従い、結晶性重合体を試料とし、その10mgのものを一定の昇温速度(10で/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点である。

<非晶性重合体のガラス転移点Tgの測定>

示差走変熱量測定法(DSC) に従い、非晶性重合体を試料とし、その10mgのものを一定の昇温速度(10で/min)で加熱し、ベースラインと吸熱ビー

相溶性であることが好ましく、これにより、得られるトナーはガラス転移点が低くなることが防止され、優れた耐プロッキング性が得られる。

上記非晶性食合体と結晶性重合体とは、それぞれ55~99重量%および 0.5~50重量%の範囲でバインダー中に含有されるが、非晶性重合体の含有割合が過小であると最低定著温度 T f が十分低くならず、また結晶性重合体の含有割合が過大であると優れた画像性が得られなくなる。非晶性重合体の含有割合は好ましくは60~99重量%である。結晶性重合体の含有割合は好ましくは 3~40重量%である。

本発明においてバインダーの成分とされる結晶 性重合体としてはその融点Tmが 50~120 での樹脂が用いられるが、融点Tmが50で未満のものを 用いる場合には、得られるトナーの耐ブロッキン グ性が不良となり、一方 120でを超えるものを用いる場合には当然のことながら低い最低定着温度 Tf を得ることができない。

また本発明においてパインダーの成分とされる

8

クの傾線との交点よりガラス転移点Tgを得る。

本発明において結晶性重合体としては、ボリエステル、ボリアクリル酸エステル、ボリメタクリル酸エステル、ボリアルデヒド、ボリエン、ボリアルデヒド、ボリエン、ボリアルデヒド、ボリエン、ボリアルが、ボリラクトン、ボリ酸無水物、ボリラクン、ボリオキサジアゾール、ボリスルボン、ボリスルボリスルが、ボリマーハンドブック」(J. ブランドラッイ デンス出版社、ニューヨーク、ニューヨーク、第 では、1967)、即 - 51~ 回 - 59 頁)に記載されてテルものを用いることができるが、特にボリエステル

本発明において結晶性重合体として用いることのできるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮重合によって得られるが、アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2 一プロピレングリコール、1,3 - プロピレングリコール、フロピレングリコール、ネオペンチルグ リコール、1.4ープテンジオール等のジオール類、
1.4ーピス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、
およびピスフェノールA、水素添加ピスフェノー
ルA、ポリオキシエチレン化ピスフェノールA
ポリオキシプロピレン化ピスフェノールA
等のエ
ーテル化ピスフェノールA類、その他の二価のア
ルコール単量体を挙げることができる。

またカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマール酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

また本発明においては、以上の二官能性の単量 体のみによる重合体のみでなく、三官能以上の多 官能性単量体による成分を含有する重合体も本発 明において結晶性重合体として用いるポリエステ ル樹脂として好適なものである。このような多官

1 1

テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、 1.2.7.8 - オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、およびこれらの酸無水物、その他を挙げることができる。

本発明において結晶性重合体として特に好ましく用いられるポリエステル樹脂の具体例としては、ポリデカメチレンアジベート、ポリデカメチレン
アゼラート、ポリデカメチレンオクザレート、ポリデカメチレンセバケート、ポリデカメチレンサクシネート、ポリエチレンカクシネート、ポリヘキサメチレンスベレート、ポリヘキサメチレンオクザレート、ポリヘキサメチレンカクシネート、その他を挙げることができる。

また本発明においては非晶性重合体として好ま しく用いられる樹脂は、既述のようにスチレンと アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸 エステルとの共重合体であるが、スチレンの具体 例としては、例えばスチレン、o-メチルスチレ 能性単量体である三個以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルピトール、1,2,3.6 ーへキサンテトロール、1,4 ーソルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、 競糖、1,2,4 ーブタントリオール、1,2,5 ーペンタントリオール、グリセロール、2 ーメチルプロパントリオール、2 ーメチルー1,2,4 ーブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5 ートリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1.2.4ーベンゼントリカルボン酸、1.2.5ーベンゼントリカルボン酸、1.2.4ーシクロヘキサントリカルボン酸、2.5.7ーナフタレントリカルボン酸、1.2.4ーナフタレントリカルボン酸、1.2.5ーヘキサントリカルボン酸、1.3ージカルボキシー2ーメチルカルボキシブロペン、1.3ージカルボキシー2ーメチルカルボキシブロペン、

1 2

v、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha-$ メチルスチレン、p-エチルスチレン、2.4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-ナンスチレン、p-n-アシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-n-アコニルスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレン、p-カールスチレンなどを挙げることができる。

またアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの具体例としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸 n ープチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n ーオクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2 ーエチルへキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸 2 ークロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n ーブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリ

ル酸 n - オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジェチルアミノエチルなどを挙げることができる。

以上の結晶性取合体と非晶性重合体とは互いに非相溶性ものであることが好ましい。ここに「非相溶性」とは、両者の化学構造が同一または類似しあるいは官能基の作用により両者が十分に分散するものではないことをいい、溶解性パラメータ例えばフェドースの方法による S.P. 値(R.F. Pedors, Polym. Eng. Sci., 14, (2) 147 (1974))の差が 0.5より大きいものである。

本発明において、ポリオレフイン重合体としては、ポリプロピレンもしくはポリエチレンまたはその変性体であり、軟化点が 100~160 セであるものが好ましい。

本発明静電像現像用トナーは、以上のような特 定の結晶性重合体と非晶性重合体とポリオレフィ

15

脂等を、50重量%以下の範囲で含有するものであってもよい。

(発明の効果)

本発明静電像現像用トナーは、以上のように 融点が50~120 での非ポリオレフィン系結晶性重 合体と、ガラス転移点が50~80℃の非晶性重合体 と、ポリオレフィン重合体とを含有してなるもの であり、結晶性重合体の融点が50~120 ℃である ためトナーの軟化点が低くて最低定着温度でしか 低いものとなり、例えば設定温度を十分低温とし た加熱ローラによっても当該トナーによる像を十 分に定着させることができると共に、非晶性重合 体と共にポリオレフィン重合体が含有されるため に広い温度範囲における溶融トナーの粘弾性が適 当な大きさとなって優れた非オフセット性が得ら れ、低いアンダーオフセット発生温度Tuと高い ホットオフセット発生温度Thを有するものとな ってきわめて広い定着可能温度域が得られ、従っ て特に高速の画像形成において好通な定着性を容 曷に得ることができる。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシ ン築料 (C.I.No.50415R)、アニリンプルー (C.I. No.50405) 、カルコオイルプルー (C.I.No.azoec Bive 3) 、クロムイエロー (C.I.No.14090) 、ウ ルトラマリンプルー (C.I.No.77103) 、デュポン オイルレッド (C.I.No.26105) 、キノリンイエロ - (C.I.No.47005) 、メチレンプルークロライド (C.I.No.52015) 、フタロシアニンブルー (C.I. No.74160)、マラカイトグリーンオクサレート (C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266) ローズベンガル (C.I.No.45435) 、これらの混合 物、その値を挙げることができる。これら若色剤 は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割 合で含有されることが必要であり、通常パインダ - 100重量部に対して1~20重量部程度である。 またパインダーは、他の樹脂、例えばポリエス テル、ポリアミド、ポリウレタン、スチレン系樹

16

また結晶性重合体としてポリエステル樹脂を用いることにより、良好な流動性が得られて良好な 現像性が得られ、結晶性重合体および非品性重合体として非相溶性のものを用いることにより、バインダーのガラス転移点が大幅に低下することがなく、この理由から得られるトナーの耐プロッキング性が良好で保存性が優れたものとなり、良好な流動性が得られ、耐久性も大きなものとないできる。その結果、本発明トナーを静電像の現像に用いて優れた可視画像を安定に形成することができる。

(実施例)

以下本発明の実施例について詳細に説明するが これらの実施例に本発明が限定されるものではない。

実施例および比較例

下記の結晶性重合体および非晶性重合体を組み合せて用い、第1表による重合体成分 100億量部にカーボンブラック「モーガル L」10重量部を添加し、溶融、混錬、粉砕および分級を行って平均粒径11.0μの修電像現像用トナーを製造した。そ

して得られたトナーに関し、アンダーオフセット 発生温度Ta、ホットオフセット発生温度Th、最 低定者温度Tf、定着可能温度域Tr 画像性およ び耐ブロッキング性について実験を行った。

(結晶性重合体)

A:ポリエチレンサクシネート (融点 95で)

B:ポリエチレンアジペート (融点 47℃)

C : ポリペンタメチレンテレフタレート

(融点 134で)

(非晶性重合体)

D:スチレン/n-プチルアクリレート

(単量体割合 85/15)

ガラス転移点Tg : 63 ℃

重量平均分子量M₩: 93,000

數平均分子量 Mn : 10.500

飲 化 点 Tap : 132 ℃

E:スチレン/n-ブチルアクリレート

(単量体割合 70/30)

ガラス転移点Tg : 45 C

重量平均分子量Mw: 34,000

1 9

温度を 100 でを基準にして 5 で づつ段階的に高くした各温度において繰り返し、形成された定著画像に対してキムワイプ摺擦を施し、十分な耐摺擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもって最低定着温度とした。なおここに用いた定着器はシリコンオイル供給機構を有さぬものである。

またアンダーオフセット発生温度 Tuおよびホットオフセット発生温度 Thの測定は、最低定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の定着器により定着処理を行ない、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で定着器に送ってこれにトナー汚れが生ずるか否かを観察する操作を、100~230 での範囲内で前記定着器の熱ローラの設定温度を収次変化させた状態で繰り返し、各オフセット現象が発生する温度を求めた。

更に各トナーを、温度55 で、温度26 %の雰囲気下に 2 時間放置してブロッキングが生ずるか否かについて調べた。

桔果は第1 表に示すとおりである。

数平均分子量 Mn : 8,900

軟 化 点 Tsp : 110 ℃

(ポリオレフイン重合体)

F:ポリプロピレン「ピスコール 660PJ(三

洋化成社製)

軟 化 点 Tsp : 130 ℃

2 0

第1要

	粘品性蛋合体		非品性蛋合体		POF重合体		Tu	Th .	Tf	Tr		耐ブロッ
	種類	割合	種類	割合	種類	割合	(3)	(3)	(3)	(3)	画像性	キング性
実施例 1	A	10	D	87	F	3	110	240	125	115	0	0
実施例 2	A	30	D	67	F	3	110	240	125	115	Ιŏ	Ö
実施例 3	A	45	D	47	F	3	115	230	130	100	Δ	Ō
実施例 4	A	3	D	94	F	3	120	240	140	100	0	Ō
比較例 1	Α	10	ח	90	_	-	140	200	155	45	0	0
比較例 2	-	-	D	97	F	3	145	230	180	50	o	ő
比較例 3	A	97	-	_	F	3	*	*	*	0	×	.Δ
比較例 4	A	10	E	90	F	3	110	150	125	25	Δ .	×
比較例 5	-	-	D	90	F	15	130	220	140	80	×	Δ
比較例 6	В	10	מ	87	F	3	140	210	145	65	×	×
比較例7	С	10	D	87	F	3	150	240	180	60	0	0
比較例 8	Α	60	D	40	F	3	130	140	135	5	×	Δ

表中、「*」は、測定温度範囲の全範囲においてオフセット現象が発生したことを示す。 また「POF重合体」は、ポリオレフィン重合体を示す。 結晶性重合体、非晶性重合体およびポリオレフィン重合体の割合の単位は、重量%である。

22

第1妻の結果より、本発明による静電像現像用トナー(実施例1~実施例4)によれば、非常に広い定着可能温度域が得られることが明らかである。しかし、実施例3のように結晶性重合体の含有割合が5~40重量%の範囲外のときは若干画像性が悪くなる傾向がある。

7より、結晶性重合体の融点が 120でより高いときは定着性が悪くなって定着可能温度域が狭くなること、比較例 8 より、結晶性重合体の含有割合が50重量%を超えるときは画像性が低下し、あるいは非オフセット性が悪くなることにより定着可能温度域が狭くなり、更に耐ブロッキング性も若干悪くなることが理解される。

代理人 弁理士 大 非 正 ;

